

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS ✓
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

No English title available.

Patent Number: FR2777011
Publication date: 1999-10-08
Inventor(s): TEMBOU NZUDIE DENIS; LOYEN KARINE
Applicant(s): ATOCHEM ELF SA (FR)
Requested Patent: ☐ FR2777011
Application Number: FR19980004033 19980401
Priority Number(s): FR19980004033 19980401
IPC Classification: C08L33/26; C08F2/16; C08F4/30
EC Classification: C08F2/10, C08F220/28
Equivalents: AU2844799, ☐ EP0986583 (WO9950308), ☐ WO9950308

Abstract

The invention concerns water soluble polymers obtained by radical polymerisation in water-in-water emulsion of a mixture of substantially water soluble monomers containing a particular monomer having a polyethoxylated radical terminated by a hydrophobic group. Said polymers can be used as thickening agents for aqueous solutions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 777 011

②① N° d'enregistrement national : **98 04033**

⑤① Int Cl⁶ : C 08 L 33/26, C 08 F 2/16, 4/30 // (C 08 L 33/26,
33:02, 33:14) (C 08 L 33/26, 71:02)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.04.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.99 Bulletin 99/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA Société anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : TEMBOU NZUDIE DENIS et LOYEN
KARINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ EMULSIONS EAU DANS EAU, STABLES ET DE FAIBLE TAILLE DE PARTICULES LEUR PROCEDE DE
SYNTHESE ET APPLICATION EN TANT QU'ÉPAISSISSANTS.

⑤⑦ L'invention concerne les polymères hydrosolubles ob-
tenus par polymérisation radicalaire en émulsion eau dans
eau d'un mélange de monomères essentiellement hydrosol-
ubles contenant un monomère particulier ayant un radical
polyéthoxylé terminé par un groupe hydrophobe.

Les polymères de l'invention peuvent être utilisés com-
me épaississants de solutions aqueuses.

FR 2 777 011 - A1



EMULSIONS EAU DANS EAU, STABLES ET DE FAIBLE TAILLE DE PARTICULES, LEUR PROCEDE DE SYNTHESE ET APPLICATION EN TANT QU'EPAISSISSANTS

La présente invention se rapporte aux émulsions eau dans eau, et en particulier aux dispersions aqueuses à base de polymères hydrosolubles destinées à être utilisées comme épaississant des systèmes aqueux.

Elle concerne aussi le procédé de synthèse de ces dispersions aqueuses obtenues par polymérisation en émulsion eau dans eau d'un mélange de monomères hydrosolubles et hydrosolubles contenant un groupe polyéthoxylé et un motif hydrophobe.

Les émulsions eau dans eau peuvent être utilisées comme épaississant des systèmes aqueux utilisés en particulier dans les applications textile et peintures.

Les polymères hydrosolubles viscosifiants sont utilisés pour différentes applications et en particulier dans le domaine des peintures, colles et adhésifs, bâtiment, textile et papier. Les compositions aqueuses et/ou pigmentées auxquelles a souvent affaire l'homme de l'art, par exemple les peintures aqueuses, sont constituées d'une phase liquide qui peut être de l'eau ou un mélange d'eau avec un solvant organique miscible à l'eau, d'un polymère dispersé dans la phase liquide, nommé couramment "liant", des charges et/ou des pigments, d'un agent dispersant des charges et/ou pigments, qui peut être un polymère hydrosoluble, ainsi que les divers adjuvants tels que agents de coalescence, biocides, antimousses ou autres, enfin d'un ou plusieurs agents viscosifiants (ou épaississants) qui sont des polymères naturels ou de synthèse.

En général, les polymères augmentent la viscosité des solutions dans lesquelles ils sont dissous. Les polymères hydrosolubles généralement utilisés comme viscosifiants des solutions aqueuses ont des structures variées ; on peut citer à titre indicatif les polyacrylamides, éventuellement partiellement hydrolysés, les poly(méth)acrylates de sodium, les dérivés de la cellulose, les poly(oxyde d'éthylène) ou encore les polysaccharides. Il est bien connu que les systèmes aqueux de tels polymères hydrosolubles à haut extrait-sec sont gélatineux et présentent des viscosités très élevées, qui rendent leur manipulation et stockage difficiles. Le problème posé à l'homme du métier est la réalisation de tels systèmes aqueux mais ayant à la fois un extrait-sec élevé et une faible viscosité.

Les procédés conventionnels de synthèse de ces polymères comprennent la polymérisation en solution, suspension inverse et émulsion

invers . La solution et la suspension inverse conduisent à des produits à l'état de poudre qui présentent l'inconvénient de générer de la poussière au moment de l'utilisation, de se dissoudre difficilement dans l'eau et de ne pas pouvoir former des solutions aqueuses de polymères de concentration élevée qui puissent être manipulées aisément. Outre cette mise en oeuvre incommode qui est propre à l'état pulvérulent du produit, ces deux procédés sont handicapés en terme de productivité, d'une part en raison de la faible concentration en monomère utilisée en cours de polymérisation, et d'autre part à cause d'une étape de séchage et/ou broyage induisant une augmentation du temps de cycle et un surcoût de consommation d'énergie. Le procédé en émulsion inverse conduit quant à lui à un produit ayant un solvant organique polluant.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été développé une nouvelle technique de polymérisation conduisant à des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles dont l'originalité réside sur le plan de la présentation, c'est-à-dire exemptes de solvant polluant, ne générant pas de poussière, rapidement solubles dans l'eau, de faible viscosité même à taux de polymère élevé, et prêtes à l'emploi. En revanche cette technologie nécessite la mise au point de dispersant polymère adapté pour la stabilité du polymère dispersé en milieu salin ou non salin. Tel dispersant doit être choisi et utilisé dans des conditions qui permettent de générer l'incompatibilité avec le polymère formé en cours de synthèse afin d'induire la formation d'une phase dispersée. Il peut également engendrer des interactions spécifiques avec le polymère afin de le rendre insoluble en milieu aqueux et générer des particules.

Certains auteurs ont préparé des polymères hydrosolubles cationiques, anioniques ou non ioniques par polymérisation de monomères hydrosolubles en présence de dispersant polymère de faible masse. Par exemple, EP 170 394 décrit une dispersion de particule de gel de polymère de taille supérieure à 20 μm dans une solution de dispersant de poly(acrylate de sodium) ou de poly(DADMAC), désignant le chlorure de polydiallyldiméthylammonium. Cependant ce produit présente l'inconvénient d'avoir une stabilité insuffisante et une viscosité élevée après une longue période de stockage. La viscosité ne pouvant être diminuée qu'après cisaillement ou agitation.

Les documents US 183466, EP 525751 A1, EP 717056 A2, US 4929655, US 5006590, EP 657478 A2 et EP 637598 A2 proposent le cas de polymérisation précipitante en milieu salin de monomères hydrosolubles dont le polymère précipité sous forme de particules, puis dispersé par le biais de l'agitation et stabilisé par des dispersants polymères de faible masse, solubles quant à eux en milieu salin. Les dispersants typiques de ces polymérisations

sont le poly-DADMAC ou le copo-DADMAC/(M)ADAMQUAT C16, ce dernier monomère désignant le chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthylhexadecylammonium (EP 657478 A2).

Le brevet US 5403883 décrit une technique d'obtention des dispersions de polymères cationiques sans sel, et de faible viscosité par polymérisation en présence du dispersant poly-DADMAC, d'un mélange d'au moins un monomère hydrosoluble, au moins un monomère hydrophobe et si nécessaire un monomère amphiphile. Une post-addition du même dispersant poly-DADMAC permet de diminuer la viscosité (CA 3123460). Cependant, elle a pour effet d'augmenter le taux de dispersant et de conduire à une dispersion ayant un faible taux de polymère dispersé.

Les documents EP 2429225 et US 4380600 décrivent des dispersions de polymères hydrosolubles anioniques obtenues par polymérisation en émulsion eau dans eau d'un mélange de monomères hydrosolubles comprenant de l'acrylate de sodium (AANa) dans une solution aqueuse de dispersant tel que le poly(oxyde d'éthylène) (POE). Les particules sont générées en cours de polymérisation par formation de complexe interpolymère entre le POE et le poly(acrylate de sodium) (PAANa), et des dispersions aqueuses sont obtenues pour un ratio molaire POE/PAANa supérieur à 1. Ces dispersions présentent deux inconvénients : d'une part elles nécessitent l'utilisation d'un taux important de polymère dispersant complexant qui peut perturber les propriétés applicatives finales. D'autre part, elles sont constituées de grosses particules de 10 à 100 μm qui ont tendance à sédimenter, induisant un problème de stabilité au cours du stockage.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est donc la préparation de dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles stables au stockage et ne contenant pas de solvant organique.

La demanderesse a maintenant mis au point de nouvelles émulsions eau dans eau ne présentant pas les inconvénients des dispersions citées précédemment. Car d'une part, elles présentent des particules de diamètre moyen inférieur à 3 μm . Ceci garantit l'absence de sédimentation et donc la bonne stabilité au cours du stockage. D'autre part, de telles particules peuvent être obtenues sans incorporation de dispersant complexant. En effet, grâce à l'utilisation de monomères spécifiques on peut induire la formation de complexe inter et intrapolymère. Cependant, l'introduction de dispersant en faible quantité est recommandée afin d'augmenter la fluidité de l'émulsion. La demanderesse a trouvé que l'incorporation dans le mélange de monomères hydrosolubles à polymériser d'un monomère ayant un radical (R) contenant à la fois une

séquence polyéthoxylé et une séquence hydrophobe et d'un monomère pouvant former des interactions spécifiques avec la séquence polyéthoxylée, permet la complexation intra et interpolymère et la formation de particules de faible diamètre.

Ces comonomères complexants présentent un second avantage dans la mesure où ils confèrent au copolymère un caractère associatif.

Il faut préciser aussi que les dispersions de l'invention conservent leurs particules en l'état au moment de la dilution à l'eau même dans les conditions de forte dilution. Le polymère dispersé devient hydrosoluble en générant une augmentation de la viscosité, dans les conditions basiques d'application peinture ou impression pigmentaire.

Le premier objet de l'invention est une dispersion aqueuse contenant :

- de 10 à 40 % en poids d'au moins un polymère hydrosoluble dispersé sous la forme de particules de diamètre inférieur à 3 μm
- de 0 à 6 % en poids d'un dispersant complexant apte à former des complexes avec le polymère hydrosoluble par interactions interpolymères telles que les liaisons hydrogènes ou les interactions polaires.

Les polymères de l'invention sont constitués essentiellement de monomères hydrosolubles. Ils renferment des motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère (A) neutre ou anionique, d'au moins un monomère (B) ayant un radical polyéthoxylé se terminant par un groupe hydrophobe et d'au moins un monomère (C) pouvant se complexer avec le monomère (B) par interactions polaires ou par liaisons hydrogènes.

Ils peuvent renfermer aussi des motifs dérivés d'au moins un monomère (D) polyinsaturé et ceci dans le but d'avoir des particules de polymères réticulés.

Les polymères de l'invention contiennent :

- de 0 à 98,98 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère hydrosoluble A
- de 0,02 à 5 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère B
- de 1 à 99,98 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère C
- de 0 à 2 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère D.

Un autre objet de l'invention est le procédé de synthèse des émulsions eau dans eau contenant des polymères hydrosolubles dispersés sous la forme de particules de diamètre inférieur à 3 μm .

Les dispersions de l'invention sont préparées par polymérisation radicalaire d'une solution aqueuse contenant :

de 0 à 98,98 % en mole d'au moins un monomère A

de 0,02 à 5 % en mole d'au moins un monomère B

de 1 à 99,98 % en mole d'au moins un monomère C

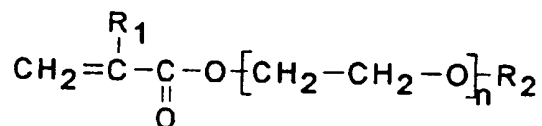
de 0 à 2 % en mole d'au moins un monomère D

en présence de 0 à 15 % en poids par rapport au poids total des monomères d'au moins un dispersant complexant.

Les monomères A sont choisis dans le groupe constitué de l'acrylamide, le méthacrylamide, les N-alkylacrylamide, les N,N di-alkylacrylamide, le N-vinyl méthacétamide, le N-vinyl méthylformamide, le N-vinyl pyrrolidone, les (méth)acrylates comportant une chaîne latérale polyéthoxylée terminée par un hydrogène ou un CH₃ et leurs mélanges.

Le monomère A préféré est l'acrylamide.

Les monomères B sont choisis dans le groupe répondant à la formule suivante :



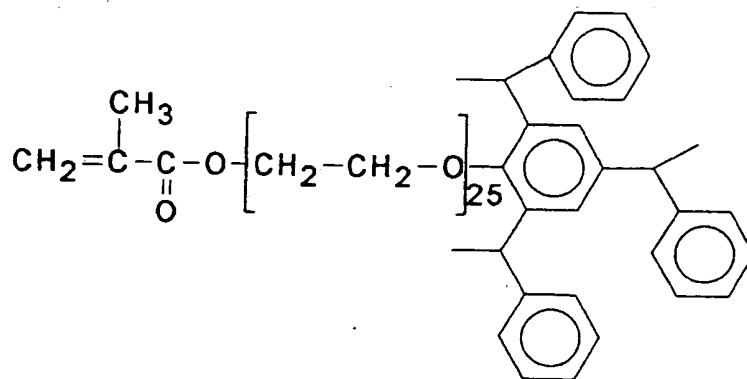
dans laquelle

R₁ est un hydrogène ou un méthyl

n est un nombre entier compris entre 2 et 50

R₂ est soit un radical alkyl en C₂-C₄₀, soit un radical aryl en C₆-C₄₀, soit un radical alkylaryl en C₇-C₄₀, soit un cycloalkyle en C₅-C₄₀, soit un alkylène et propylène ou homologue supérieur.

Le monomère B préféré de l'invention est le méthacrylate de tristyryl phénol polyéthoxylé répondant à la formule



Les monomères C sont des monomères vinyliques ou acryliques comportant des groupes fonctionnels choisis parmi les groupes acides (carboxylique, sulfonique, phosphorique, sulfurique) et leur sels, ester sulfurique, sulfone, hydroxyle, amino, imino, amino-tertiaire, ammonium quaternaire, pyrrolidone, et hydrazino.

Le monomère C préféré de l'invention est l'acide acrylique.

Le monomère D est choisi dans le groupe constitué de N,N méthylène-bis acrylamide, un di-acrylate tel que le di-acrylate d'éthylène glycol, ou le di-acrylate de polyéthylène glycol, un composé di-allylique tel que le diallylacétique ou le diallyl phtalate, un allyl acrylate d'éthylène glycol ou un allyl acrylate de polyéthylène glycol.

Le monomère D préféré de l'invention est le N,N méthylène-bis acrylamide.

Le dispersant complexant selon l'invention est généralement un polymère hydrosoluble de masse moyenne en poids de 300 à 500 000 et comportant de préférence un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi les groupes éther, hydroxyle, carboxyle, sulfone, ester sulfurique, amino, imino, amino-tertiaire, ammonium quaternaire, et hydrazino, parmi lesquels on donne une préférence particulière aux groupes éther, hydroxyle, et carboxyle. Des exemples typiques de ces dispersants sont le poly(oxyde d'éthylène), l'alcool polyvinylique, et le poly(N vinyl pyrrolidone).

La polymérisation est conduite de la manière suivante :

Le mélange de monomères représente de 10 à 40 % et de préférence 15 à 30 % en poids du mélange réactionnel constitué de l'eau, de dispersant, et de monomères, le dispersant représentant de 0 à 6 % et de préférence de 0.5 à 3 % en poids. La polymérisation peut être amorcée par différents moyens, comme les générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes, les composés diazoïques ou les persulfates, ou par irradiation. Le mode préféré selon l'invention est l'amorçage par le persulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium. Ces amorceurs peuvent être combinés avec un accélérateur de décomposition. La température de polymérisation est comprise entre 0 et 100°C et de préférence 40 et 95°C. La conversion est supérieure à 99 %.

Les émulsions eau dans eau obtenues peuvent être utilisées pour épaissir en milieu alcalin des systèmes aqueux tels que des latex, pour les applications peintures et textile en particulier l'impression pigmentaire.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Dans tous les exemples ci-après, les parts sont données en poids.

Ex mple 1

Dans un réact ur d 1 litre, sous agitation on introduit sous balayage d'azote, 320 parts d'eau, 136,8 parts d'acrylamide à 50 % dans l'eau, 10,98 parts d'acide acrylique, 2,66 parts d'acide méthacrylique, 13,98 parts de méthacrylate de tristyryl phénol polyoxyéthyléné avec 25 moles d'oxyde d'éthylène, 8,8 parts de poly(oxyde d'éthylène) de masse molaire 6000 et 1 part de solution d'acide sulfurique à 20 %. On porte le réacteur à 80°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,045 part de persulfate d'ammonium dilué dans 4 parts d'eau. La température est maintenue à 80°C pendant 2 h 30. Ensuite on ajoute 0,045 part de persulfate d'ammonium dilué dans 4 parts d'eau et on laisse la réaction se faire pendant 2 h supplémentaires. On refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de polymère de viscosté Brookfield 19000 cp à 25°C et de diamètre moyen de particule déterminé par diffusion de la lumière de 0,725 µm.

Exemple 2 (comparatif)

On refait la même synthèse que précédemment mais en supprimant le méthacrylate de tristyryl phénol polyéthoxylé. On obtient une solution gélatineuse homogène transparente de polymère hydrosoluble.

La comparaison des exemples 1 et 2 permet de constater que la présence du monomère spécial méthacrylate de tristyryl phénol polyéthoxylé est nécessaire pour former des particules d'émulsion eau dans eau.

Exemple 3

On refait la même synthèse que dans l'exemple 1 mais en supprimant le dispersant polyoxyde d'éthylène. *On obtient une dispersion stable de polymère de viscosité Brookfield 47 000 cp à 25°C et de diamètre moyen de particule déterminé par diffusion de la lumière de 1,13 µm.*

L'incorporation de faible quantité de dispersant poly(oxyde d'éthylène) permet de réduire la viscosité de l'émulsion eau dans eau.

Exemple 4

On refait la même synthèse que dans l'exemple 1 mais en y incorporant 500 ppm en poids de N N méthylène bisacrylamide par rapport à la totalité des monomères. *On obtient une dispersion stable de polymère de viscosité Brookfield 48 000 cp à 25°C et de diamètre moyen de particule déterminé par diffusion de la lumière de 1 µm.*

REVENDICATIONS

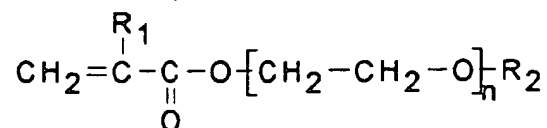
1. Dispersion aqueuse contenant :

- de 10 à 40 % en poids d'au moins un polymère hydrosoluble dispersé sous la forme de particules de diamètre inférieur à 3 μm .
- de 0 à 6 % en poids d'au moins un dispersant complexant caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est constitué :
 - de 0 à 98,98 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère hydrosoluble (A) neutre ou anionique
 - de 0,02 à 5 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère (B) ayant un radical polyéthoxylé se terminant par un groupe hydrophobe
 - de 1 à 99,98 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère hydrosoluble (C) pouvant se complexer avec le monomère (B)
 - de 0 à 2 % en mole de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère polyinsaturé (D).

2. Dispersion aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que le monomère A est choisi dans le groupe constitué de l'acrylamide, le méthacrylamide, les N-alkylacrylamide, les N,N-di-alkylacrylamide, le N-vinyl méthacétamide, le N-vinyl méthylformamide, le N-vinyl pyrrolidone, les (meth)acrylates comportant une chaîne latérale polyéthoxylée terminée par un hydrogène ou un CH_3 et leurs mélanges.

3. Dispersion aqueuse selon la revendication 2 caractérisée en ce que le monomère A est l'acrylamide.

4. Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère B est choisi parmi les molécules répondant à la formule



dans laquelle

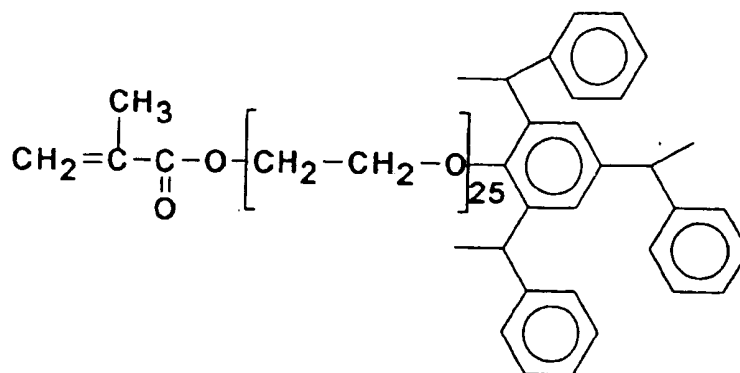
R_1 est un hydrogène ou un méthyl

n est un nombre entier compris entre 2 et 50

R_2 st soit un radical alkyl en $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, soit un radical aryl en $\text{C}_6\text{-C}_{40}$, soit un radical alkylaryl en $\text{C}_7\text{-C}_{40}$, soit un cycloalkyle en $\text{C}_6\text{-C}_{40}$, soit un

alkylène et propylène ou homologue supérieur.

5. Dispersion aqueuse selon la revendication 4 caractérisée en ce que le monomère B est le méthacrylate de tristyryl phénol polyéthoxylé répondant à la formule



6. Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le monomère (C) est choisi dans le groupe constitué des monomères vinyliques ou acryliques comportant des groupes fonctionnels choisis parmi les groupes acides (carboxylique, sulfonique, phosphorique, sulfurique) et leurs sels, ester sulfurique, sulfone, hydroxyle, amino, imino, amino-tertiaire, amonium quaternaire, pyrrolidone et hydrazino.

7. Dispersion aqueuse selon la revendication 6 caractérisée en ce que le monomère (C) est l'acide acrylique.

8. Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le monomère D est choisi parmi le N,N méthylène-bis acrylamide, les di-acrylates tels que le di-acrylate d'éthylène glycol, ou le di-acrylate de polyéthylène glycol, les composés di-allyliques tels que le diallylacétique ou le diallyl phtalate, un allyl acrylate d'éthylène glycol ou un allyl acrylate de polyéthylène glycol.

9. Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le dispersant complexant est un polymère hydrosoluble ayant au moins un groupe fonctionnel choisi parmi les groupes éther, hydroxyle carboxyle, sulfone, ester sulfurique, amino, imino, amino-tertiaire, amonium quaternaire et hydrazino.

10. Dispersion aqueus selon la revendication 9 caractérisée en ce que le dispersant complexant est le poly(oxyde d'éthylène).

11. Procédé d'obtention des dispersions aqueuses des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'on polymérise par amorçage radicalaire à une température allant de 0 à 100°C une solution aqueuse contenant :

1 - de 10 à 40 % en poids d'un mélange de monomères hydrosolubles constitué :

- de 0 à 98,98 % en mole d'au moins un monomère A
- de 0,02 à 5 % en mole d'au moins un monomère B
- de 1 à 99,98 % en mole d'au moins un monomère C
- de 0 à 2 % en mole d'au moins un monomère D.

2 - de 0 à 6% en poids d'un dispersant complexant.

2777011

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

FA 556296
FR 9804033

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendicateurs concernés de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	EP 0 170 394 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 5 février 1986 ---	
D, A	EP 0 183 466 A (KYORITSU YUKI CO. LTD.) 4 juin 1986 ---	
A	EP 0 003 235 A (BASF) 8 août 1979 ---	
D, A	FR 2 429 225 A (SHOWA DENKO K.K.) 18 janvier 1980 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 décembre 1998		Cauwenberg, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		